

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 63-307141

(43)Date of publication of application : 14.12.1988

(51)Int.Cl.

C03C 3/093  
C03C 3/108  
C03C 4/16  
C03C 8/14  
C03C 10/06  
C03C 14/00

(21)Application number : 62-142257

(71)Applicant : ASAHI GLASS CO LTD

(22)Date of filing : 09.06.1987

(72)Inventor : CHIBA JIRO  
NAKAYAMA TAKAHIRO

## (54) GLASS COMPOSITION FOR INSULATING LAYER

## (57)Abstract:

PURPOSE: To obtain titled composition capable of being burned in a nonoxidizing atmosphere to remove an organic binder, forming a dense insulating layer having excellent insulating properties, comprising specific glass powder and refractory filler.

CONSTITUTION: 40W60wt.% SiO<sub>2</sub>, 5W18wt.% AlO<sub>3</sub>, 5W25wt.% MgO+CaO+ SrO+BaO, 1W25wt.% PbO+ZnO, 1W7wt.% B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0W7wt.% TiO<sub>2</sub>+ZrO<sub>2</sub> and 0W7wt.% Li<sub>2</sub>O+Na<sub>2</sub>O+K<sub>2</sub>O are blended with 44W59wt.% glass powder having 1.5W3. m particle diameter and 41W56wt.% at least one refractory selected from . -alumina, zircon, . -quartz and cordierite.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

7/10

⑩ 日本国特許庁(JP) ⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 昭63-307141

⑬ Int. Cl. <sup>4</sup>	識別記号	庁内整理番号	⑭ 公開 昭和63年(1988)12月14日
C 03 C	3/093 3/108 4/16 8/14 10/06 14/00	6570-4G 6570-4G 6570-4G 6570-4G 6570-4G 6570-4G	審査請求 未請求 発明の数 1 (全4頁)

⑮ 発明の名称 絶縁層用ガラス組成物

⑯ 特 願 昭62-142257

⑰ 出 願 昭62(1987)6月9日

⑱ 発 明 者	千 葉 次 郎	神奈川県横浜市瀬谷区阿久和町3343
⑲ 発 明 者	中 山 隆 広	神奈川県横浜市旭区鶴ヶ峰2-59-1
⑳ 出 願 人	旭硝子株式会社	東京都千代田区丸の内2丁目1番2号
㉑ 代 理 人	弁理士 梅村 繁郎	外1名

FP03-0179 -00W0-1D
03.10.28
SEARCH REPORT

明 細 書

1. 発明の名称

絶縁層用ガラス組成物

2. 特許請求の範囲

1. 無機成分が重量％表示で本質的にガラス粉末44～59％と耐火物フィラー41～56％とからなり、該ガラス粉末は重量％表示で本質的に

SiO <sub>2</sub>	40～80
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5～18
MgO+CaO+SrO+BaO	5～25
PbO+ZnO	1～25
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1～7
TiO <sub>2</sub> +ZrO <sub>2</sub>	0～7
Li <sub>2</sub> O+Na <sub>2</sub> O+K <sub>2</sub> O	0～7

からなる絶縁層用ガラス組成物。

2. 前記耐火物フィラーは、α-アルミナ、ジルコン、α-石英及びコージュライトから選ばれた少なくとも1種である特許請求の範囲第1項記載のガラス組成物。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、非酸化性雰囲気中で焼成することにより電気絶縁層を形成するためのガラス組成物に関する。

(従来の技術)

厚膜回路において、銅導体はAg-Pd 銅体に比べ抵抗値が低く、電気的マイグレーションが少なく、ハンダの喰われが少ない等の利点を有するため研究が盛に行われている。

かかる銅導体は、絶縁層を介して1層又は2層以上形成し焼成される。この焼成は、銅の酸化を防ぐため通常10ppm以下の窒素雰囲気で行なわれるので、絶縁層用組成物としては、かかる焼成条件により電気絶縁性に優れた絶縁層が形成されるものが要求される。

従来提案されているかかる絶縁層用組成物は、組成物に含有される有機バインダーが焼成により十分に除去できず、カーボンが残留し絶縁性が損われるという問題点があった。また、

カーボンによる発泡を生じ多孔質化しその結果として絶縁性が損われるという問題点があった。

(発明が解決しようとする問題点)

本発明は、酸素濃度10ppm以下の非酸化性雰囲気中で焼成し有機バインダーが充分除去でき、絶縁性に優れた絶縁層の形成できるガラス組成物の提供を目的とする。

(問題点を解決するための手段)

本発明は(特許請求の範囲第1項)を提供するものである。

本発明の組成物は、焼成によりガラスの一部が結晶化する。

本発明において、ガラス粉末の含有量が44重量%より少ないと緻密な絶縁層が形成されず電気特性が低下するので好ましくない。

一方、ガラス粉末の含有量が59重量%より多いと、焼成により有機バインダーが充分に除去されずブリストー(微小気泡)が残存し多孔質化して絶縁特性が低下する。また、銅導体との

3

方50%より多いとガラスが硬くなり過ぎ緻密な絶縁層が得られず好ましくない。望ましくは44~56重量%である。

$Al_2O_3$  : 焼成過程で析出する結晶の主成分であり必須である。5%より少ないと結晶化不十分となり好ましくない。19%を越えるとガラス溶解中に失透が生成し好ましくない。望ましくは7~17重量%である。

$RO(MgO, CaO, SrO, BaO)$  : 結晶化度調整、熱膨張係数の調整および溶解性調整剤として少なくとも1種含有する。これらの成分が含量として5%より少ないと溶解性が低下すると共に結晶化が不十分となり好ましくない。一方25%より多いと熱膨張係数が通常使用されるアルミナ基板に比し大きくなり過ぎ好ましくない。望ましくは8~22重量%である。

$PbO+ZnO$  : フラックス成分として用いる。含量で1%より少ないとその効果なく好ましくない。一方25%より多いとガラス軟化温度が低くなり過ぎ好ましくない。望ましくは3~22重量

5

反応性が大きくなり、銅導体のハンダ濡れ性を損なうので好ましくない。ガラス粉末は上記範囲の46~57重量%が好ましい。なお、耐火物フィラーは実質的にガラス粉末の残部であるのでその限定理由はガラス粉末のそれに準ずる。かかる耐火物フィラーとしてはアルミナ( $\alpha-Al_2O_3$ )、ジルコン( $ZrSiO_4$ )、 $\alpha$ -石英( $\alpha-SiO_2$ )あるいはコージュライト( $2MgO \cdot 2Al_2O_3 \cdot 5SiO_2$ )を単独または併用で用いることが好ましい。これらのフィラーはいずれも銅導体との反応性は小さく且つガラスとはなじみ易く緻密な絶縁層が得られ、さらに入手し易いという特徴を持っている。

上記ガラス粉末の組成の限定理由は次のとおりである。

$SiO_2$  : ガラスのネットワークフォーマーであり、焼成により析出結晶(カルシウムアルミニウムシリケート)の主成分である。 $SiO_2$ が40%より少ないとガラス軟化温度が低くなり過ぎ、銅導体との反応性が大きくなり好ましくない。一

4

%である。

$B_2O_3$  : フラックス成分として用いる。1%より少ないと効果がない。7%より多いと有機バインダーと反応し、有機バインダーの除去が不十分となり黒化するので好ましくない。望ましくは2~5重量%である。

$TiO_2+ZrO_2$  : 結晶化調整剤として用いることができる。7%より多いとガラスの軟化温度が高くなり過ぎ好ましくない。望ましくは5重量%未満である。

$R_2O(Li_2O, Na_2O, K_2O)$  : ガラスの溶解性の改善の目的で使用できる。7%より多いと銅導体との反応、電気的マイグレーションが増加するので好ましくない。望ましくは5重量%未満である。

[実施例]

目標組成となるように各原料を調合し、白金坩堝にて1400-1500℃で3~4時間攪拌溶解しガラス化する。次いでガラスを水砕またはフレーク状としボールミル等によりフィラーと共

6

に粉碎兼混合する。粉碎品の粒度は絶縁ペーストの場合にはスクリーン印刷に適する粒度、一般的には $1.5 \sim 3 \mu\text{m}$ となるよう調整した。作製品の代表例を表・1に示す。同表において、ガラス粉末及びフィラーの単位は全て重量%であり、フィラーの総量及びガラス粉末の量が<>内に示される。上記粉末をペースト状とする場合は、有機樹脂バインダーを溶剤に溶かしたビヒクルを用い混練し、スクリーン印刷の作業性より粘度は $15 \sim 20$ 万cps( $25^\circ\text{C}$ 、 $10\text{rpm}$ )に調整した。ここで用いたビヒクルはエチルセルロースを $\alpha$ -テルピネオールで溶かしたものを用了。

印刷は上記方法で得たペーストを用い、予め銅導体の形成されたアルミナ基板上に $200 \mu\text{m}$ のスクリーン版(総厚 $105 \mu\text{m}$ )にて印刷し、焼成し絶縁層を形成した。次いでこの絶縁層上に銅導体を形成した。この絶縁層の電気特性およびブリスター並びに絶縁層上に形成された銅導体のハンダ濡れ性について評価した。

7

- ・絶縁破壊電圧： $100 \text{ V}$ 毎にステップアップし、各電圧で1分間保持し、リーク電流が $0.5 \mu\text{A}$ を超えるものを不良発生とし破壊電圧とした。
- ・ハンダ濡れ性：ガラス上に形成した銅導体のハンダ濡れ性について、タムラ化研XA-100フラックスを用いて $230 \pm 5^\circ\text{C}$  Pb-Sn共晶ハンダバス中に5秒間ディップし、その濡れ面積をCuパッド面積に対する割合いで示した。
- ・ブリスター発生頻度：ガラス上に形成された銅導体上に生成されるブリスターについて40倍の実体顕微鏡下にて計数した。銅導体面積は $15 \text{ mm}^2$ で行なった。
- ・計数対象： $50 \mu\text{m}$ 以上のサイズの個数/ $15 \text{ mm}^2$

□

ここで上部および下部導体はデュボン者の19153(もしくは19163)の銅ペーストにより形成した。絶縁層の焼成条件は $55 \sim 60^\circ\text{C}$ /分で昇降温し、 $900^\circ\text{C}$ 、10分、酸素濃度は $4 \sim 8 \text{ ppm}$ の条件にて行なった。焼成後の絶縁層厚みは $40 \pm 2 \mu\text{m}$ とした。

表・1より明らかな如く、本発明による組成物は電気特性に優れ、且つハンダ濡れおよびブリスター発生も防止し得ることが判る。比較例として本発明による組成物以外のものについても同様の評価を行なったので併せて表・1に示す。なお各特性の評価方法は下記のとおりである。

#### (特性評価法)

- ・絶縁抵抗：タケダ理研製振動容量型微小電流電位計により、 $100 \text{ V}$ 印刷時の絶縁抵抗を測定、1分値、温度 $25^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$ 、湿度 $4.5 \pm 2 \%$
- ・誘電率・誘電正接：YHP製LCRメータにて、 $1 \text{ KHz}$ の特性を測定し評価。

8

表 1

構成・特性	I	II	III	IV	V	VI	VII	比 (イ)	比 (ロ)
〈フィラー〉wt%	〈 45 〉	〈 45 〉	〈 50 〉	〈 45 〉	〈 45 〉	〈 50 〉	〈 55 〉	〈 20 〉	〈 30 〉
・α-アルミナ	30	30	30	35	35	35	25	20	20
・ジルコン	15		10	10					
・α-石英		15			10	15	15		10
・コージュライト			10				15		
〈ガラス粉末〉wt%	〈 55 〉	〈 55 〉	〈 50 〉	〈 55 〉	〈 55 〉	〈 50 〉	〈 45 〉	〈 80 〉	〈 70 〉
SiO <sub>2</sub>	51	51	50	50	55	55	44	35	60
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6	6	9	9	6	9	15	15	10
RO (MgO, CaO, SrO, BaO)	18	18	14	14	22	19	8	20	10
PbO+ZnO	15	15	20	20	10	10	22	15	10
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7	7	5	5	4	4	4	10	10
TiO <sub>2</sub> +ZrO <sub>2</sub>	3	3	0	0	3	3	3	5	0
R <sub>2</sub> O (Li <sub>2</sub> O, Na <sub>2</sub> O, K <sub>2</sub> O)	0	0	2	2	0	0	4	0	0
〈 特 性 〉									
イ)絶縁抵抗 (Ω)	1 × 10 <sup>12</sup>	1 × 10 <sup>12</sup>	1 × 10 <sup>12</sup>	1 × 10 <sup>12</sup>	1 × 10 <sup>12</sup>	2 × 10 <sup>12</sup>	2 × 10 <sup>12</sup>	1 × 10 <sup>11</sup>	2 × 10 <sup>12</sup>
ロ)誘電率	8.0	7.6	7.4	7.6	8.2	7.9	7.7	7.9	7.6
ハ)誘電正接	1 × 10 <sup>-3</sup>	1 × 10 <sup>-3</sup>	1 × 10 <sup>-3</sup>	1 × 10 <sup>-3</sup>	1 × 10 <sup>-3</sup>	1 × 10 <sup>-3</sup>	1 × 10 <sup>-3</sup>	3 × 10 <sup>-3</sup>	3 × 10 <sup>-3</sup>
ニ)絶縁破壊電圧(V)	1500	1500	1400	1500	1500	1400	1500	700	800
ホ)ハンダ濡れ性(%)	100	100	100	100	100	100	100	60	70
ヘ)ブリストーク 50μ以上/15mm口	0	0	0	0	0	0	0	15~20	5~10

10

ガラス粉末は以上の成分の総量が98%以上であればよく、残部2%についてはSnO<sub>2</sub>, CeO<sub>2</sub>, Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,を含有することができる。

また、本発明の組成物においては、無機成分として上記ガラス粉末及び耐火物フィラーの含量が95%以上であれば本発明の効果を十分に奏することができ、残部5%については着色剤、酸化剤を含有することができる。

着色剤としては、クロムの酸化物、コバルトの酸化物、鉄-マンガン-クロムの酸化物が例示され、酸化剤としては、CeO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, SnO<sub>2</sub>が例示される。

本発明の組成物は、通常、有機バインダーを溶剤に溶かしたビヒクルを上記無機成分に添加し所定粘度のペーストに調整して使用される。かかる有機バインダーとしては特に限定されず広範囲のものが使用される。

(発明の効果)

本発明によれば、酸素濃度10ppm以下の非酸化性雰囲気により電気絶縁性に優れた絶縁層を

形成することができる。また、この絶縁層は銅導体と反応しないために該絶縁層上に形成された銅導体はハンダ濡れ性に優れる。従って、本発明による組成物は特に銅導体を使用する回路の絶縁層に適している。

代理人 梅村繁

